

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-86188
(P2003-86188A)

(43) 公開日 平成15年3月20日 (2003.3.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
H 0 1 M 4/86		H 0 1 M 4/86	B 5 H 0 1 8
8/10		8/10	5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L 外国語出願 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2002-187424(P2002-187424)	(71) 出願人	595123069 ビーエーエスエフ アクテングゼルシャ フト ドイツ連邦共和国 デー-67056 ルート ビヒシャフェン (番地なし)
(22) 出願日	平成14年6月27日 (2002.6.27)	(72) 発明者	ヘルゲ、ヴェセル ドイツ、68167、マンハイム、ウーラント シュトラーセ、9
(31) 優先権主張番号	1 0 1 3 0 8 2 8 . 0	(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聡明
(32) 優先日	平成13年6月27日 (2001.6.27)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池

(57) 【要約】

【課題】燃料電池のカソードで発生する過酸化物の悪影響を除去する。

【解決手段】本発明は、2個の電極(2)およびイオン交換膜(6)を有しており、電極(2)のそれぞれが電極触媒層(4)および少なくとも1本の反応ガス(7)用のガス通路を備えている燃料電池(1)に関する。この燃料電池は、過酸化物の形成を防止しおよび/または過酸化物を分解する作用を有する少なくとも1種の添加剤を含んでいる。本発明はまた、イオン交換膜(6)と、電極触媒層(4)と少なくとも1本の反応ガス(7)用のガス流路を有している電極(2)と、を有している燃料電池(1)の電極(2)の内部または上に少なくとも1種の添加剤を使用する方法に関する。この少なくとも1種の添加剤は、電極(2)の内部または上における過酸化物の形成を防止しおよび/または分解する作用を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 2 個の電極 (2) およびイオン交換膜

(6) を有しており、前記電極 (2) のそれぞれが電極触媒層 (4) および少なくとも 1 本の反応ガス (7) 用のガス通路を備えており、前記電極触媒層 (4) のそれぞれが少なくとも 1 種の標準的触媒を含んでいる燃料電池 (1) であって、

前記燃料電池 (1) が、過酸化物の形成を防止しおよび／または過酸化物を分解する作用を有する少なくとも 1 種の添加剤を含んでいることを特徴とする燃料電池。

【請求項 2】 前記少なくとも 1 種の添加剤が、遷移金属元素または元素周期律表の第 4 主族に属する元素から選択された少なくとも 1 種の元素または少なくとも 1 種の化合物を含んでいることを特徴とする、請求項 1 に記載の燃料電池。

【請求項 3】 前記少なくとも 1 種の添加剤が、Co、Fe、Cr、Mn、Cu、V、Ru、Pd、Ni、Mo、Sn および W から選択された少なくとも 1 種の元素を含んでいることを特徴とする、請求項 1 に記載の燃料電池。

【請求項 4】 前記少なくとも 1 種の添加剤に含まれる元素が、単体の形態または塩、酸化物もしくは有機金属錯体の形態またはこれらの組み合わせの形態で存在していることを特徴とする、請求項 2 または 3 に記載の燃料電池。

【請求項 5】 前記少なくとも 1 種の添加剤に含まれる元素または化合物が、少なくとも 1 種の担体物質と組み合わせられた不均質形態で存在していることを特徴とする、請求項 2～4 のいずれかに記載の燃料電池。

【請求項 6】 C、SiO₂、Al₂O₃、ゼオライトおよびヘテロポリ酸からなる群から選択された担体物質が選択されていることを特徴とする、請求項 5 に記載の燃料電池。

【請求項 7】 前記少なくとも 1 種の添加剤が、前記電極触媒層 (4) の構成成分であることを特徴とする、請求項 1～6 のいずれかに記載の燃料電池。

【請求項 8】 前記少なくとも 1 種の添加剤が、前記電極 (2) 上の被覆物の形態および／または前記電極 (2) のそれぞれの全体に分散している形態で存在していることを特徴とする、請求項 1～6 のいずれかに記載の燃料電池。

【請求項 9】 イオン交換膜と、電極触媒層および少なくとも 1 本の反応ガス用のガス通路を有している電極と、を有する燃料電池において、少なくとも 1 種の添加剤を電極上または電極中に使用し、

前記少なくとも 1 種の添加剤の作用により、電極中または電極上またはその両方における過酸化物の形成を防止しまたは過酸化物を分解する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料電池、特に触媒活性な電極を有するポリマー電解質膜型燃料電池に関する。

【0002】

【従来技術】 燃料電池は化学的エネルギーを電氣的エネルギーに変換するエネルギー変換器である。燃料電池では電気分解と逆の反応が起こる。今日では様々な種類の燃料電池が知られており、これらは通常は動作温度の点で互いに異なる。しかしながら、電池の構成は全ての種類の電池において原則として同一である。通常これらの電池は、反応が起こるアノードとカソードの 2 個の電極と、この 2 個の電極間に存在する電解質と、から構成されている。この電解質は 3 つの機能を有している。即ち、イオン接触を提供する機能、電氣的接触を防止する機能に加えて、両電極に供給されるガスの分離を確保する機能を有している。通常は電極に酸化還元反応によって反応するガスが供給される。例えば、アノードには水素が供給され、カソードには酸素が供給される。ガスの供給を確保するために、電極は電気伝導性のガス分配器と接触している。このガス分配器は、特に、微細な通路の組織からなる格子状の表面構造を有している板の形態をとっている。全種類の燃料電池における全体としての反応は、アノード部分とカソード部分に分割される。動作温度、使用される電解質および使用可能な燃料ガスに関して、異なる電池の種類の間に相違点が存在する。

【0003】 基本的に、低温型の燃料電池と高温型の燃料電池の間に一定の区別がなされている。低温型の燃料電池は、一般的に電力密度が極めて大きいことによって区別される。しかしながら、これらの電池における廃熱は、その温度が低いため利用性が低い。この点でこれらの燃料電池は下流側のエネルギー変換工程のために使用することができないが、自動車分野での出力の小さい非主流的な用途に適している。高温型のシステムでは、廃熱から電気エネルギーを回収するために、または廃熱を他のプロセスのための熱として利用するために、例えば発電所における各ステージを下流側に接続することができる。

【0004】 特に最近では、ポリマー電解質型燃料電池および磷酸型燃料電池が静止型の用途および自動車の用途の両方において高い関心を集めており、まさに広く商業化されようとしている。

【0005】 現在の技術における燃料電池では、全ての燃料電池はガス透過性の多孔質であるいわゆる三次元の電極を有している。これらの電極は、まとめてガス拡散電極 (GDE) と言われる。それぞれの反応ガスは、これらの電極を通過して電解質の近傍に到達する。全ての燃料電池において、電解質は燃料電池内のイオン電流輸送を実行する。電解質はまた、2 個の電極間の気密性を確保する障壁を形成する役割を果たす。さらに電解質

は、電極反応を生じさせることが可能な安定な 3 相界面層を提供して支持する。ポリマー電解質型燃料電池は電解質として有機イオン交換膜を使用しており、工業的に実施されている形態では特に完全フッ素化カチオン交換膜を使用している。

【0006】現在の燃料電池の場合には、反応ガスは電極の裏側、即ちそれぞれの電極における対電極に向かっていない方の側、から電気化学的に活性な領域に向かって、ガス分配器を介して供給される。負荷をかけることにより、ガス輸送とイオン移動の両方が、特定の電極の幾何学的形状に対して垂直な方向に生じる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】酸素のカソード反応は、動作条件下である問題を引き起こすことが知られている。即ち、プロトン透過性の膜に拡散して不可逆的に膜を損傷してしまう反応性の高い過酸化物型の酸素種（例えば $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{HOO}\cdot$ ）が、先行技術において指摘されているように、燃料電池のカソード電極物質の部位で形成される。対応する劣化プロセスについては、例えば、G. Huebner および E. Roduner により、J. Mater. Chem., 1999, 9, pp 409-418 に、論文名 “EPR investigation of $\text{HO}\cdot$ radical initiated degradation reactions of sulfonated aromatic as model compounds for fuel cell proton conducting membranes” として発表されている。

【0008】この劣化プロセスのために、現在は電解質として完全フッ素化カチオン交換物質を使用する必要がある。これらの物質は過酸化物型の化学種に対しては確かに抵抗性を有しているが、高価であり、フッ素または他のフッ素化剤を取り扱うため製造が複雑であり、また再加工および/または再利用が不可能であるため環境上も問題がある。

【0009】したがって本発明の目的は、現在の燃料電池の動作原理において本質的に存在する上述の問題点が回避された燃料電池を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】発明者等は、上述の目的は、2 個の電極およびイオン交換膜を有しており、上記電極のそれぞれが電極触媒層および少なくとも 1 本の反応ガス用のガス通路を備えており、上記電極触媒層のそれぞれが少なくとも 1 種の標準的触媒を含んでいる燃料電池であって、上記燃料電池が、過酸化物の形成を防止しおよび/または過酸化物を分解する作用を有する少なくとも 1 種の添加剤を含んでいることを特徴とする燃料電池によって達成されることを発見した。特に、上記少なくとも 1 種の添加剤は電極触媒層を有する電極に含まれているのが好ましい。尚、本明細書において“標準的

触媒”とは、先行技術の燃料電池の電極触媒層に存在しておりかつ燃料電池の反応の活性化エネルギーを減少させるために必要である触媒を意味する。

【0011】燃料電池の耐用期間または動作持続時間および経済効率は、電極物質の内部または電極物質上に適用された“過酸化阻害活性”を有する添加物によって著しく向上させることができる。尚、本明細書において、“過酸化阻害活性”とは、過酸化物の形成を防止する性質およびこれに続く既に形成された過酸化物を分解する性質を意味する。また、この場合の過酸化物とは、 R-O-O-R 型の全ての化合物とこれに関連するフリーラジカル ($\text{RO}\cdot$ または $\text{ROO}\cdot$) を意味し、R は好ましくは水素である。例えば、 $\text{HOO}\cdot$ は過酸化水素 H_2O_2 の過酸化物型のフリーラジカルである。燃料電池の電極内部または電極上に好適な過酸化阻害活性化合物および/または過酸化阻害活性元素を適用すると、意外にも、燃料電池動作条件下で過酸化物の形成の抑制または形成された過酸化物の急速な分解が生じる。従って、反応性の高い過酸化物によるイオン交換膜の不可逆的な損傷はもはや認められない。微視的可逆性の原則により過酸化物を分解する物質は過酸化物を形成することもできる点を考慮すると、本発明におけるこの現象はまさに驚くべきことである。例えば、燃料電池の動作条件下では O_2 が供給しづづけられるため、白金は過酸化物形成剤として作用する。他の条件下では、白金は過酸化物破壊剤として使用される。別の過酸化阻害活性添加物を別に導入することによってのみ、燃料電池の白金上に形成された過酸化物は良好に分解され、またはその形成が抑制される。

【0012】本発明はさらに、イオン交換膜と、電極触媒層と少なくとも 1 本の反応ガス用のガス流路を有している電極と、を有している燃料電池の電極の内部または電極上に少なくとも 1 種の添加剤を使用する方法に関する。この少なくとも 1 種の添加剤は、電極の内部または電極上における過酸化物の形成を防止しおよび/または分解する作用を有する。

【0013】本発明の燃料電池の効率と耐用期間とを従来開示されている燃料電池のものと比較すると、本発明では経済効率が顕著に改良される。その上、攻撃的な過酸化物の形成が妨げられるため、カチオン交換膜の化学的安定性に対する要求が緩和され、環境的に許容できる安価で慣用的な物質の使用が可能になる。

【0014】本発明における添加物として好適である過酸化阻害活性元素および過酸化阻害活性化合物は、先行技術に多く開示されている。このような元素および化合物として挙げることができる活性成分は、まず、金属の Co、Fe、Cr、Mn、Cu、V、Ru、Pd、Ni、Mo、および W である。このような金属は、塩、酸化物または有機金属錯体の形態での均一触媒、または様々な担体物質（例えば、C、 SiO_2 、 Al_2O_3 、ゼ

オライトまたはヘテロポリ酸)と組み合わせた不均質形態、のいずれかの形態で使用する。

【0015】以下の刊行物は、このような先行技術の概要を示している。

【0016】US3053857は、グリンド酸アミドの合成において残存している過酸化物がカーボン上に適用されたパラジウムを使用して分解されたことを開示している。

【0017】EP-A-0025608は、過ホウ酸ナトリウムまたは過酸化水素のような過酸化物がCu、Mn、Ni、VまたはFeを含むゼオライトまたはペントナイトのような重金属を含む物質によって分解可能であることを開示している。

【0018】EP-A-0215588は、Ni、Ptおよび/またはPd触媒を使用したターボノールの残留過酸化物の除去を開示している。

【0019】US4551553は、均一Cr/Ru触媒を使用したヒドロペルオキシドの分解を開示している。

【0020】US3306846は、PbO₂またはMnO₂によるガソリン中の過酸化物の除去を開示している。

【0021】DE-A-4333328は、(有機)過酸化物の分解制御のための触媒的工工程を開示している。示されている触媒は、Mn、Cu、Fe、Ni、Co、Ce、Mo、VおよびWの酸化物の混合物である。

【0022】J. D. Chen、J. DakkaおよびR. A. Sheldonは、Applied Catalysis A: General、108 (1994) L1-L6において、アルミノ燐酸クロムによって触媒されるシクロヘキシルヒドロペルオキシドからシクロヘキサノンへの選択的分解におけるCr置換アルミノ燐酸塩上のシクロヘキシルヒドロペルオキシドの選択的分解を開示している。

【0023】

【発明の実施の形態】以下に、図を参照して本発明を詳細に説明する。

【0024】図1は先行技術における燃料電池1の構成を示す略図である。一般的にこの種類の燃料電池1は、ガス拡散電極(GDE)として知られている互いに電解質6の反対側に位置する2個のガス透過性の多孔質電極2を有する。これらの電極2は多孔質の電気伝導性物質3と電極触媒層4を含んでいる。膜6が両電極2間に設けられた空隙5内に配置される。この膜は同時に電解質を含んでいる。この電解質は燃料電池におけるイオン電流輸送を実行する。また、この電解質は2個の電極2間の気密性を保つ障壁を形成し、電気分解を生じさせることができる電気化学活性領域を形成する。ポリマー電解質型燃料電池では例えば完全フッ素化カチオン交換膜のような有機イオン交換膜が使用される。膜6とガス拡散

電極2との間の密接な接触は、例えば“熱間プレス”およびその後処理工程のような複雑な技法によって達成される。反応ガス7は、電極2の逆側、即ち対電極に向かっている側の側、から電気化学活性領域に向かってガス分配器を使用して供給される。従って、ガス輸送8

(太い単方向をしめす矢印)およびイオン輸送9(太い双方向を示す矢印)は全体として並行して生じる。従って、特にポリマー電解質膜(PEM)型燃料電池における重要な成分として、従来は不純物および/または反応性化合物に対して非常に敏感であった高価なプロトン透過性有機イオン交換膜と、Ptを多く含み(20質量%)かつ例えばRuのような別の貴金属を含んでいる可能性がある電極2の電極触媒層4と、の2成分が挙げられる。

【0025】本発明の好ましい形態では、過酸化物の形成を防止しおよび/または過酸化物を分解する作用を有する少なくとも1種の添加剤は、電極触媒層4の構成成分である。電極2全体を構成する上で電極の各部分は組立前に所望の方法によって取り扱うことができるため、適当な方法によって電極に触媒を備え付けることができる。特に、例えば貴金属(白金、パラジウム、銀、ルテニウム、イリジウムまたはこれらの組み合わせ)のような電極触媒作用物質(標準的触媒)と過酸化阻害活性化合物および/または過酸化阻害活性元素とで被覆することによって、触媒を備え付けることができる。

【0026】触媒の備え付けは、特に、先行技術に開示されているように、電着法および/または無電解メッキ法および/または沈殿法および/または浸漬法によって行うことができる。

【0027】従って電極触媒層4は少なくとも1種の標準的触媒を含む。上述の少なくとも1種の添加剤が少なくとも1種の標準的触媒を含む電極触媒層4の成分であるような本発明の好ましい形態では、少なくとも1種の添加剤が少なくとも1種の標準的触媒に対して、1:10~1:0.5の質量比、特に好ましくは1:5~1:1の質量比で存在するのが好ましい。

【0028】本発明の別の好ましい形態では、少なくとも1種の添加剤が電極2上の被覆層の形態で存在する。本発明のさらに別の好ましい形態では、少なくとも1種の添加剤は電極2のそれぞれの全体に分散されている。

【0029】過酸化物の形成を防止または分解するための少なくとも1種の添加剤は、周期律表の遷移金属、即ちIIb、IVb、Vb、VIb、VIIb、VIIIb、IbおよびIIb、から成る群から選択された少なくとも1種の元素または少なくとも1種の化合物、または元素周期表の第4主族(IVa)から選択された少なくとも1種の金属元素または少なくとも1種の化合物、を含むのが好ましい。この少なくとも1種の添加剤は、Co、Fe、Cr、Mn、Cu、V、Ru、Pd、Ni、Mo、SnおよびWから選択された少なくとも1

種の元素を含むのが特に好ましい。

【0030】本発明の好ましい形態では、上述の少なくとも1種の添加剤中に含まれる元素は、単体の形態および/または塩の形態で存在する。2種以上の元素が含まれる場合には、電極の内部または電極上に別々の形態で存在しても合金成分の形態で存在してもよい。その上、上述の少なくとも1種の添加剤中に含まれる元素は、酸化物の形態でもおよび/または有機金属錯体の形態で存在してもよい。少なくとも1種の添加剤中に含まれる元素は、上述の形態の全ての組み合わせの形態で存在していてもよい。少なくとも1種の添加剤中に含まれる元素または化合物は、少なくとも1種の担体物質と組み合わせた不均質形態で存在するのが好ましい。C、Si、O₂、Al₂O₃、ゼオライトおよびヘテロポリ酸からなる群から選択された担体物質が好適に選択される。

【0031】本発明に使用されるイオン交換物質として、例えば、以下に示すポリマー物質またはこれらの混合物を含むことができる。

【0032】完全フッ素化および/または部分フッ素化ポリマー、例えば、Nafion (登録商標) (デュポン (DuPont) (米国) 製)、“Dow Experimental Membrane” (ダウ ケミカル (Dow Chemicals (USA) 製)、“Aciplex-S” (登録商標) (旭ケミカル (Asahi Chemicals) (日本) 製)、“Raymion” (登録商標) (塩素技研 (Chlorine Engineering Corp.) (日本) 製)、“Rai pore R-1010” (ポールレイ製作所 (Pall Rai Manufacturing Co.) (USA) 製)。

【0033】しかしながら、例えばスルホン化フェノールホルムアルデヒド樹脂 (直鎖型または架橋型)、スルホン化ポリスチレン (直鎖型または架橋型)、スルホン化ポリ-2, 6-ジフェニル-1, 4-フェニレンオキシド、スルホン化ポリアリーールエーテルスルホン、スルホン化ポリアリーレンエーテルスルホン、スルホン化ポリアリーールエーテルケトン、ホスホン酸化ポリ-2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンオキシド、のようなフッ素化成分を含まないポリマー物質が好ましい。

【0034】ポリベンゾイミダゾール-リン酸、スルホン化ポリフェニレン、スルホン化ポリフェニレンスルフィド、ポリマー-SO₃X (X=NH₄⁺、NH₃R⁺、NH₂R₂⁺、NHR₃⁺、NR₄⁺) 型のポリマー状スルホン酸、またはこれらの混合物を含むポリマー物質が特に好ましい。

【0035】上述のポリマー物質に加えて、使用されるイオン交換物質は、イオン交換物質の性質 (例えば伝導度) に対して好影響を与える無機および/または有機成分 (例えば珪酸塩、鉱物、クレイまたはシリコン類) をさらに含んでもよい。

【0036】

【実施例】以下に示す例では、過酸化阻害活性な添加物を含む電極触媒と比較触媒 (標準的触媒) を備えた本発明の燃料電池を作成して使用した。以下では、燃料電池動作条件下で反応性過酸化物の形成を抑制する添加物と先行技術において公知の比較触媒 (標準的触媒) とについて、それぞれ燃料電池に適用した際の (電気) 化学的性質を互いに比較した。本発明における燃料電池において電極触媒のために使用される担体は、カボ社 (Cabot, Inc.) (ボストン、マサチューセッツ州) 製のファーンズブラックXC-72であった。電極触媒の金属結晶の粒子サイズの測定はX線回折を使用して行った。

【0037】実施例1: 3.93gの酢酸銅 (II)、14.97gのエチレンジアミン四酢酸 (例えばTitriplex (登録商標) II) および10mlのアンモニア水溶液 (濃度25質量%) を脱イオン水H₂Oで希釈して全体として200mlの溶液を調整した。0.1mlのピリジンおよび2.9mlのホルムアルデヒド水溶液 (濃度37質量%) と共に、脱イオン水50mlにカボ社 (ボストン、マサチューセッツ州) 製のファーンズブラックVulcan XC-72を10g分散させた懸濁液を添加した。水酸化ナトリウム水溶液 (濃度40質量%) を使用してpH1.2に調整した。反応混合物を70℃に1時間加熱した。次に触媒をガラス濾過器により吸引濾過し、80℃で4時間乾燥し、200℃で2時間焼成した。

【0038】Ptを沈殿させるために、4.94gのヘキサクロロ白金酸水溶液 (濃度25質量%) と脱イオン水150mlとを容量500mlの攪拌式容器に導入し、Cuを含有するカーボンブラックを添加し、混合物を85℃で2時間攪拌した。HCl溶液 (濃度10質量%) を使用してpH2.75に調整した。3.40gの酢酸ナトリウム水溶液 (25質量%) および8mlの濃硝酸を添加した後、混合物を24時間攪拌し、触媒をガラス濾過器により吸引濾過し、脱イオン水1000mlで中性になるまで洗浄し、80℃で4時間乾燥した。得られた電極触媒は、それぞれ10質量%の白金と10質量%の銅を含有していた。この物質をX線分析した結果、明確にPt/Cu合金 (Pt/Cu結晶サイズ: 3.0nm) の存在が確認された。純金属による回折ピークは存在しなかった。

【0039】実施例2: 実施例1と同様にして、Pt20質量%と銅5質量%を含む電極触媒を調整した。Pt/Cu結晶サイズは3.5nmであった。

【0040】実施例3: 実施例1と同様にして、Pt10質量%と銅5質量%を含む電極触媒を調整した。Pt/Cu結晶サイズは3.1nmであった。

【0041】実施例4: 実施例1と同様にして、Pt20質量%と銅5質量%を含む電極触媒を調整した。Pt

／Sn結晶サイズは4nmであった。

【0042】実施例5：5.58gの酢酸マンガンを脱イオン水H₂O50mlに溶解した。この溶液に10gのファーンズブラックVulcan XC-72を浸漬した。2時間放置した後、固体をガラス濾過器により吸引濾過し、80℃で4時間乾燥し、250℃で2時間焼成した。次に実施例1の部分に記載したのと同様にしてこの物質上に白金を沈殿させた。得られた電極触媒はそれぞれ10質量%の白金と10質量%のマンガンを含

有していた。Ptの結晶サイズは4.8nmであった。

【0043】比較例C1：比較のため、デノーラ社(Denora Inc.) (サマーセット、ニュージャージー州) のE-技術部門製の市販のPt担持触媒(Pt含有量20質量%)を使用した。この触媒は、この技術分野における標準的な技術レベルに相当する触媒である。

【0044】比較例C2：ファーンズブラックVulcan XC-72を使用してEP-A-1079452の比較例1に記載されている触媒と同様の触媒を調整した。Pt結晶の結晶サイズは3.8nmであった。

【0045】実施例1～5および比較例C1、C2の結

触媒	100時間動作後の700mVでの 電池出力 [mA/cm ²]	1500時間動作後の700mVでの 電池出力 [mA/cm ²]
実施例 1	230	232
実施例 2	256	253
実施例 3	244	241
実施例 4	260	261
実施例 5	244	245
比較例 C1	240	193
比較例 C2	245	175

【0048】電圧700mVにおいて、100～1500時間の動作の間に従来技術(比較例)の燃料電池の電池出力は低下した。比較例1では24%の減少量であり、比較例2では28%の減少量であった。しかしながら、本発明の燃料電池(実施例1～5)では劣化は認められなかった。本発明における燃料電池では、100～1500時間の動作の間に電池出力が変化せず、誤差範囲内の電池出力を示した。本発明は、公知の燃料電池に比較して、経済効率、燃料電池の効率と耐用期間を顕著に改良する効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】先行技術における燃料電池の構成を示す略図で

果

この電解質用触媒を電気化学的性質の評価のために膜電極構造に応用した。カソード触媒およびアノード触媒を、イオン伝導膜(トクヤマヨーロッパ(Tokuyama Europe) (デュッセルドルフ)製のスルホン化ポリスチレンを基礎とした膜Neosepta CMX)に対して、US5861222の比較例1に記載された方法により適用した。このようにして被覆された膜を2枚の伝導性疎水化カーボン紙(トーレイ工業(Toray Industries Inc.) (東京)製の間に配置した。カソードおよびアノードの側面にPtを0.25mg/cm²になるようにそれぞれ被覆した。このようにして得られた膜電極構造を、PEM個別電池(圧力負荷無し：温度800℃)として700mVの電池電圧に調整して測定した。

【0046】以下の表は、使用した触媒のそれぞれに関する100時間および1500時間動作後の電池出力の値を示している。

【0047】

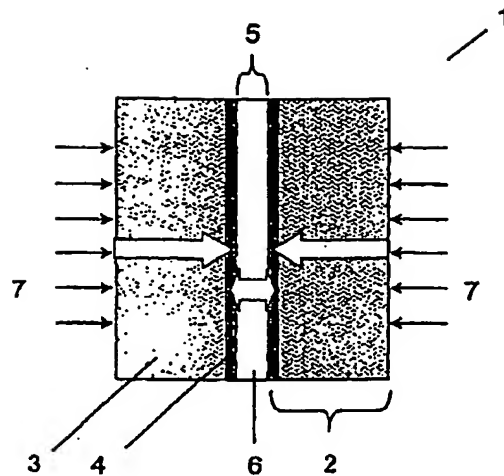
【表1】

ある。

【符号の説明】

- 1 燃料電池
- 2 電極
- 3 電気伝導性物質
- 4 電極触媒層
- 5 空隙
- 6 イオン交換膜
- 7 反応ガス
- 8 ガス輸送
- 9 イオン輸送

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成14年8月15日(2002. 8. 15)

【手続補正1】

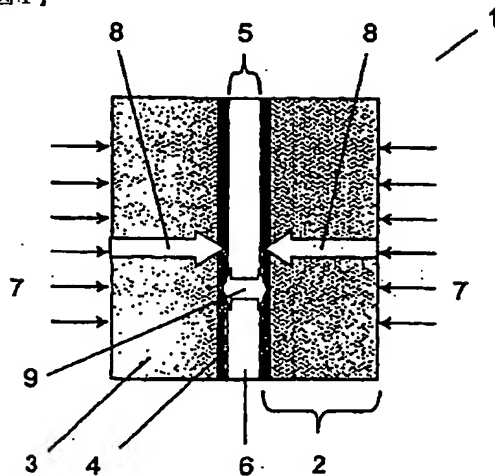
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 ミヒャエル、ベンダー
ドイツ、67063、ルートヴィッヒスハーフェン、エカーマンシュトラッセ、53

(72)発明者 クラウス、ハルト
ドイツ、67317、アルトラインゲン、シュターレンヴェーク、6

(72)発明者 アンドレアス、フィッシャー
ドイツ、67067、ルートヴィッヒスハーフ
ェン、ダウナー、シュトラッセ、27

(72)発明者 マルクス、ヘルツレ
ドイツ、67281、キルヒハイム、ヴァイン
シュトラッセ、ズュート、6ハー

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS03 BB08 EE02 EE03
EE05 EE11 EE12
5H026 AA06 BB04 EE02 EE05 EE11
EE12

【外国語明細書】

1. Title of Invention

Fuel cell

2. Claims

1. A fuel cell (1) having two electrodes (2) and an ion exchanger membrane (6), where the electrodes (2) are each provided with an electrocatalytic layer (4) and at least one gas channel for a reaction gas (7), and the respective electrocatalytic layer (4) comprises at least one standard catalyst, wherein the fuel cell has at least one additive which prevents the formation of peroxides and/or destroys peroxides.
2. A fuel cell as claimed in claim 1, wherein the at least one additive comprises at least one element or at least one compound from the group consisting of metallic transition elements or from main group 4 of the Periodic Table of the Elements.
3. A fuel cell as claimed in claim 1, wherein the at least one additive comprises at least one of the elements Co, Fe, Cr, Mn, Cu, V, Ru, Pd, Ni, Mo, Sn and W.
4. A fuel cell as claimed in claim 2 or 3, wherein the elements present in the at least one additive are in elemental form or in the form of salts, oxides or organometallic complexes, or combinations thereof.
5. A fuel cell as claimed in any one of claims 2 to 4, wherein the elements and/or compounds present are in heterogeneous form in combination with at least one support substance.
6. A fuel cell as claimed in claim 5, wherein a support substance from the group consisting of C, SiO₂, Al₂O₃, zeolites and heteropolyacids is selected.
7. A fuel cell as claimed in any one of claims 1 to 6, wherein the at least one additive is a constituent of the electrocatalytic layer (4).
8. A fuel cell as claimed in any one of claims 1 to 6, wherein the at least one additive is in the form of a coating on the electrodes (2) and/or is in each case distributed throughout the electrodes (2).

9. Method for the prevention of the formation or destruction of peroxides on or in the electrodes or for both using at least one additive in or on electrodes of a fuel cell having an ion exchanger membrane, where the electrodes are each provided with an electrocatalytic layer and at least one gas channel for a reaction gas, and the at least one additive serves.

3. Detailed Description of Invention

The present invention relates to a fuel cell, in particular a polymer electrolyte membrane fuel cell having catalytically active electrodes.

Fuel cells are energy converters which convert chemical energy into electrical energy. In a fuel cell, the principle of electrolysis is reversed. Various types of fuel cell are known today, generally differing from one another in the operating temperature. However, the construction of the cells is basically the same in all types. They generally consist of two electrodes, an anode and a cathode, at which the reactions take place, and an electrolyte between the two electrodes. This has three functions. It provides ionic contact, prevents electrical contact and also ensures that the gases fed to the electrodes are kept separate. The electrodes are generally supplied with gases which are reacted in a redox reaction. For example, the anode is supplied with hydrogen and the cathode with oxygen. In order to ensure this, the electrodes are contacted with electrically conductive gas distribution devices. These are, in particular, plates having a grid-like surface structure consisting of a system of fine channels. The overall reaction in all fuel cells can be divided into an anodic part and a cathodic part. There are differences between the different cell types with regard to the operating temperature, the electrolyte employed and the possible fuel gases.

Basically, a distinction is made between low-temperature fuel cells and high-temperature systems. The low-temperature fuel cells are generally distinguished by a very high power density. However, their waste heat is only of low utility owing to the low temperature level. To this extent, these fuel cells cannot be used for downstream energy conversion processes, but are appropriate for mobile use through decentral application of small outputs. In the high-temperature systems, power station stages, for example, can be connected downstream in order to recover electrical energy from the waste heat or to utilize it as process heat.

In particular, the polymer electrolyte fuel cell and the phosphoric acid fuel cell are currently attracting considerable interest both for stationary use and for mobile applications and are on the brink of broad commercialization.

According to the current state of the art, all fuel cells have gas-permeable, porous, so-called three-dimensional electrodes. These are known by the collective term gas diffusion electrodes (GDE). The respective reaction gases are passed through these electrodes to the vicinity of the electrolytes. The electrolyte present in all fuel cells ensures ionic current transport in the fuel cell. It also has the job of forming a gas-tight barrier between the two electrodes. In addition, the electrolyte guarantees and supports a stable three-phase layer in which the electrolytic reaction is able to take place. The polymer electrolyte fuel cell employs organic ion exchanger membranes, in industrially implemented cases in particular perfluorinated cation exchanger membranes, as electrolyte.

According to the concept of today's fuel cells, the reaction gases are fed from the reverse side of the electrode, i.e. the side in each case facing away from the counterelectrode, to the electrochemically active zone via a gas distributor system. Under load, both the gas transport and the ion migration take place perpendicularly to the specified electrode geometry.

Cathodic reduction of the oxygen has proven problematic under operating conditions: highly reactive peroxidic oxygen species (for example HO^\bullet , HOO^\bullet), which diffuse to the proton-permeable membrane and irreversibly damage it, are formed at the cathodic electrode material of the fuel cell, as described in the prior art. Corresponding degradation processes are described, for example, in *EPR investigation of HO^\bullet radical initiated degradation reactions of sulfonated aromatics as model compounds for fuel cell proton conducting membranes*, G. Hübner, E. Roduner, *J. Mater. Chem.*, 1999, 9, pp. 409-418.

Owing to these degradation processes, it is currently necessary to employ perfluorinated cation exchanger materials as electrolyte. Although these materials are distinguished by a certain resistance to peroxidic species, they have, however, the disadvantages of high costs, complex production due to the handling of fluorine or other fluorinating agents and are ecologically dubious, since reprocessing and/or recycling are not possible.

It is an object of the present invention to provide a fuel cell in which the disadvantages inherent in the described operating principle of current fuel cells are avoided.

We have found that this object is achieved in accordance with the invention by a fuel cell having two electrodes and an ion exchanger membrane, where the electrodes are each provided with an electrocatalytic layer and at least one gas channel for a reaction gas, and each electrocatalytic layer comprises at least one standard catalyst, wherein the fuel cell has at least one additive which prevents the formation of peroxides under fuel-cell conditions and/or decomposes peroxides. In particular, the electrodes with the electrocatalytic layers have at least one additive.

In this connection, the term "standard catalyst" is taken to mean a catalyst which is present in the electrocatalytic layers of fuel cells in the prior art and is necessary for reducing the activation energy of the fuel-cell reaction. The standard catalysts employed are, for example, noble metals, in particular platinum.

It has been found that the service life or operating duration and economic efficiency of fuel cells can be permanently increased through additives having deperoxidation-active properties introduced onto or into the electrode material. The term "deperoxidation-active" here is taken to mean the property of preventing the formation of peroxides and subsequently decomposing peroxides that have already formed. Peroxides in this connection are all compounds of the type $R-O-O-R$ and the associated free radicals ($RO\cdot$ or $ROO\cdot$), where R is preferably H . $HOO\cdot$ is, for example, a peroxidic free radical of H_2O_2 (hydrogen peroxide). By application of suitable deperoxidation-active compounds and/or elements into or onto the fuel-cell electrodes, rapid degradation or suppression of the formation of peroxides surprisingly takes place under fuel-cell conditions. Irreversible damage to the ion-exchanger membrane by reactive peroxides is no longer observed. This is surprising since, in accordance with the principle of microreversibility, substances which decompose peroxides can also form peroxides. For example, platinum functions as peroxide former under fuel-cell conditions owing to the permanent supply of O_2 . Under other conditions, it is employed for peroxide destruction. Only through the introduction of further deperoxidation-active additives are the peroxides formed on the platinum in the fuel cell successfully decomposed or their formation suppressed.

The present invention furthermore relates to the use of at least one additive in or on electrodes of a fuel cell having an ion exchanger membrane, where the electrodes are each provided with an electrocatalytic layer and at least one gas channel for a reaction gas. The at least one additive here serves for prevention of the formation or decomposition of peroxides on or in the electrodes.

The present invention considerably improves the economic efficiency, the efficiency and the service life of the fuel cells according to the invention compared with the fuel cells disclosed hitherto. Furthermore, the prevention of the occurrence of aggressive peroxides reduces the chemical stability requirements of the cation exchanger membranes and enables the use of ecologically acceptable, inexpensive, conventional materials.

The prior art describes numerous examples of deperoxidation-active elements and compounds which are suitable as additives in the present invention. The active components mentioned for such elements and compounds are principally the metals Co, Fe, Cr, Mn, Cu, V, Ru, Pd, Ni, Mo and W. Said metals are employed either as homogeneous catalysts, in the form of salts, oxides or organometallic complexes, or in heterogeneous form in combination with various support substances (for example C, SiO₂, Al₂O₃, zeolites or heteropolyacids).

The following publications give in excerpts an overview of this state of the art:

US 3,053,857 teaches that the peroxides remaining in the synthesis of glycidic acid amide are destroyed using palladium on carbon.

EP-A 0 025 608 describes that peroxides, such as Na perborate or H₂O₂, can be destroyed by materials containing heavy metals, such as zeolites or bentonites containing Cu, Mn, Ni, V or Fe.

EP-A 0 215 588 describes the removal of residual peroxides of t-butanol using Ni, Pt and/or Pd catalysts.

US 4,551,553 describes the destruction of hydroperoxides using homogeneous Cr/Ru catalysts.

US 3,306,846 recommends the removal of peroxides in gasolines with the aid of PbO_2 or MnO_2 .

DE-A 43 33 328 describes a catalytic process for the controlled decomposition of (organic) peroxides. The catalysts mentioned are mixtures of oxides of the elements Mn, Cu, Fe, Ni, Co, Ce, Mo, V and W.

In Selective decomposition of cyclohexyl hydroperoxide to cyclohexanone catalyzed by chromium aluminophosphate-5, J.D. Chen, J. Dakka, R.A. Sheldon, Applied Catalysis A: General, 108 (1994) L1-L6, the selective destruction of cyclohexyl hydroperoxide on Cr-substituted aluminophosphates is described.

The present invention is explained in greater detail below with reference to the drawing, in which:

Figure 1 shows a diagrammatic view of the construction of a fuel cell in accordance with the prior art.

Figure 1 shows a diagrammatic view of a fuel cell 1 in accordance with the current state of the art. In general, a fuel cell 1 of this type consists of two gas-permeable, porous electrodes 2 located opposite one another which are known by the term gas diffusion electrodes (GDE). They comprise a porous, electrically conductive substrate 3 and an electrocatalytic layer 4. A membrane 6 is located in the gap 5 provided between the electrodes 2. This membrane at the same time contains the electrolyte. The electrolyte ensures ionic current transport in the fuel cell. It forms a gas-tight barrier between the two electrodes 2 and thus forms an electrochemically active zone within which the electrolysis is able to take place. In polymer electrolyte fuel cells, organic ion exchanger membranes, for example perfluorinated cation exchanger membranes, are employed. The intimate contact between the membrane 6 and the gas diffusion electrodes 2 is achieved by complex techniques, for example by "hot pressing" and further sub-steps. The reaction gases 7 are fed from the reverse side of the electrode 2, i.e. the respective side facing away from the counterelectrode, to the electrochemically active zone via gas distributor systems. Thus, gas transport 8 (thick single-headed arrows) and ion transport 9 (thick double-headed arrow) occur in parallel in overall terms. Two key components, in particular of the polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cell

type, are thus the expensive proton-permeable organic ion exchanger membrane 6, which has hitherto had high sensitivity to impurities and/or reactive chemical compounds, and the electrocatalytic layer 4 of the electrodes 2, which has a high content of Pt (20% by weight) and possibly further noble metals, for example Ru.

In a preferred embodiment of the present invention, the at least one additive which prevents the formation of peroxides and/or decomposes peroxides is a constituent of the electrocatalytic layer 4. Since the individual part-electrodes can be treated in any desired manner before assembly to give the overall electrode 2, they can be provided with catalysts in a suitable manner. This is carried out, in particular, by coating with electrocatalytically active materials (standard catalysts), for example with noble metals, such as platinum, palladium, silver, ruthenium or iridium, or combinations thereof and with deperoxidation-active compounds and/or elements.

This can be carried out, in particular, by electrocoating and/or electroless metal deposition and/or precipitation and/or impregnation techniques, as described in the prior art.

The electrocatalytic layer 4 accordingly comprises at least one standard catalyst. In a preferred embodiment of the present invention, in which the at least one additive is a constituent of the electrocatalytic layer 4 comprising at least one standard catalyst, the at least one additive is preferably present, based on the at least one standard catalyst, in a ratio by weight of from 1:10 to 1:0.5, particularly preferably in a weight ratio of from 1:5 to 1:1.

In a further preferred embodiment of the present invention, the at least one additive is in the form of a coating on the electrodes 2. In another preferred embodiment of the present invention, the at least one additive is in each case distributed in the entire electrodes 2.

The at least one additive for preventing the formation or decomposition of peroxides preferably comprises at least one element or at least one compound from the groups consisting of metallic transition elements of the Periodic Table of the Elements, i.e. from groups IIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, VIIIb, Ib and IIb, or at one least metallic element or at least one compound from main group 4 (IVa) of the

Periodic Table of the Elements. The at least one additive comprises, in particular, at least one of the elements Co, Fe, Cr, Mn, Cu, V, Ru, Pd, Ni, Mo, Sn or W. These elements have the requisite deperoxidation-active properties.

In a preferred embodiment of the present invention, the elements present in the at least one additive are in elemental form and/or in the form of salts. The elements may be in discrete form or in the form of alloy constituents in or on the electrodes. Furthermore, the elements present in the at least one additive may be in the form of oxides and/or organometallic complexes. Combinations of all said forms of the elements present in the at least one additive are also conceivable. The elements and/or compounds present in the at least one additive are preferably in heterogeneous form in combination with at least one support substance. A support substance from the group consisting of C, SiO₂, Al₂O₃, zeolites and heteropolyacids is preferably selected.

The ion exchanger materials used in the present invention may comprise, for example, the following polymer materials or mixtures thereof:

Perfluorinated and/or partially fluorinated polymers, such as Nafion[®] (Dupont; USA), "Dow Experimental Membrane" (Dow Chemicals, USA), Aciplex-S[®] (Asahi Chemicals; Japan); Raymion[®] (Chlorine Engineering Corp.; Japan); "Raipore R-1010" (Pall Rai Manufacturing Co.; USA).

However, preference is given to polymer materials which comprise no fluorinated constituents, for example sulfonated phenol-formaldehyde resins (linear or cross-linked); sulfonated polystyrene (linear or crosslinked); sulfonated poly-2,6-diphenyl-1,4-phenylene oxides; sulfonated polyaryl ether sulfones; sulfonated polyarylene ether sulfones; sulfonated polyaryl ether ketones; phosphonated poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxides.

Particular preference is given to polymer materials which comprise the following constituents (or mixtures thereof):

Polybenzimidazole-phosphoric acid; sulfonated polyphenylenes; sulfonated polyphenylene sulfide; polymeric sulfonic acids of the type polymer-SO₃X (X = NH₄⁺, NH₃R⁺, NH₂R₂⁺, NHR₃⁺, NR₄⁺).

In addition to the polymer materials listed above, the ion exchanger materials used may comprise further inorganic and/or organic constituents (for example silicates, minerals, clays or silicones) which have a positive effect on the properties of the ion exchanger material (for example conductivity).

Experiment Examples

For the examples shown below, fuel cells according to the invention with electrocatalysts comprising deperoxidation-active additives and with comparative catalysts (standard catalysts) were produced and used. The catalysts with additives which suppress the formation of reactive peroxides under fuel-cell conditions, and the comparative catalysts (standard catalysts) from the prior art are compared with one another below with respect to their (electro)chemical properties in the application for fuel cells. The support material used for the electrocatalysts in the fuel cells according to the invention was the furnace black XC-72 from the manufacturer Cabot Inc. (Boston, Massachusetts). The particle size determination of the metal crystallites of the electrocatalysts was carried out by X-ray diffraction.

Example 1

3.93 g of Cu(II) acetate, 14.97 g of ethylenediaminetetraacetic acid, for example Titriplex® II, and 10 ml of aqueous ammonia solution (25% strength by weight) were made up to 200 ml of overall solution with demineralized H₂O. A suspension of 10 g of Vulcan XC-72 furnace black from the manufacturer Cabot Inc. (Boston, Massachusetts) in 50 ml of demineralized H₂O, as well as 0.1 ml of pyridine and 2.9 ml of aqueous formaldehyde (37% strength by weight) was added. A pH of 12 was set using aqueous sodium hydroxide solution (40% strength by weight). The reaction mixture was warmed at 70°C for 1 hour. The catalyst was subsequently filtered off with suction via a glass frit, dried at 80°C for 4 hours and calcined at 200°C for 2 hours.

For Pt deposition, 4.94 g of aqueous hexachloroplatinic acid solution (25% strength by weight) and 150 ml of demineralized H₂O were introduced into a 500 ml stirred apparatus, Cu-containing carbon black was added, and the mixture was stirred at 85°C for 2 hours. A pH of 2.75 was then set using HCl solution (10% strength by weight). After 3.40 g of aqueous Na acetate solution (25% strength by weight) and 8 ml of conc. formic acid had been added, the mixture was stirred for

24 hours, the catalyst was filtered off with suction via a glass frit, washed with 1000 ml of demineralized H₂O until neutral and dried at 80°C for 4 hours. The electrocatalyst obtained has a platinum and copper content of 10% by weight each. X-ray analysis of this material clearly confirms the presence of an alloyed Pt/Cu system (Pt/Cu crystallite size: 3.0 nm); diffraction reflections of the pure metals are not present.

Example 2

An electrocatalyst comprising 20% by weight of platinum and 5% by weight of copper was prepared analogously to Example 1. The Pt/Cu crystallite size is 3.5 nm.

Example 3

An electrocatalyst comprising 10% by weight of platinum and 5% by weight of copper was prepared analogously to Example 1. The Pt/Cu crystallite size is 3.1 nm.

Example 4

An electrocatalyst comprising 20% by weight of platinum and 5% by weight of tin was prepared analogously to Example 1. The Pt/Cu crystallite size is 4 nm.

Example 5

5.58 g of manganese acetate were dissolved in 50 ml of demineralized H₂O. 10 g of Vulcan XC-72 furnace black were subsequently soaked with this solution in accordance with the water take-up. After a standing time of 2 hours, the material was filtered off with suction via a glass frit, dried at 80°C for 4 hours and calcined at 250°C for 2 hours. Platinum was subsequently deposited on this material as described under Example 1. An electrocatalyst comprising 10% by weight of platinum and 10% by weight of manganese was obtained. The platinum crystallite size is 4.8 nm.

Comparative Example C1

For comparative purposes, a commercially available Pt supported catalyst (from the manufacturer E-TEK Div. of De Nora Inc., Sommerset, NJ) (Pt content: 20% by weight) was employed. It represents the state of the art in this area.

Comparative Example C2

The catalyst was synthesized analogously to the catalyst described in Comparative Example 1 of EP-A 1 079 452 using Vulcan XC-72 furnace black. The crystallite size of the Pt crystallites is 3.8 nm.

Results for Examples 1 to 5 and Comparative Examples C1 and C2

The electrolyte catalysts were converted into a membrane electrode unit for electrochemical characterization. The cathode and anode catalysts were applied to an ion-conductive membrane (Neosepta CMX, manufacturer: Tokuyama Europe GmbH, Düsseldorf, based on sulfonated polystyrene) by the method described in US 5,861,222 (Comparative Example 1). The membrane coated in this way is placed between two conductive, hydrophobicized carbon papers (manufacturer: Toray Industries Inc., Tokyo). The cathode and anode side were each coated with 0.25 mg of platinum/cm². The membrane electrode units obtained in this way were measured in a PEM individual cell (pressureless operation, temperature 80°C), with a cell voltage of 700 mV being set.

The following table shows the cell power after operation for 100 and 1500 hours for each of the catalysts used:

Catalyst	Cell power at 700 mV [mA/cm ²] after operation for 100 hours	Cell power at 700 mV [mA/cm ²] after operation for 1500 hours
Example 1	230	232
Example 2	256	253
Example 3	244	241
Example 4	260	261

Example 5	244	245
Comparative Example C1	240	183
Comparative Example C2	245	175

At 700 mV and in the time between 100 and 1500 operating hours, the cell power in fuel cells in accordance with the state of the art (comparative examples) falls. In Comparative Example 1, it decreases by 24% and in Comparative Example 2 by 28%. However, the fuel cells according to the invention (Examples 1 to 5) exhibit no degradation effects. The cell power in the fuel cells according to the invention remains unchanged, within the bounds of measurement error, in the time between 100 and 1500 operating hours. The present invention considerably improves the economic efficiency, the efficiency and the service life of the fuel cells according to the invention compared with the fuel cells known hitherto.

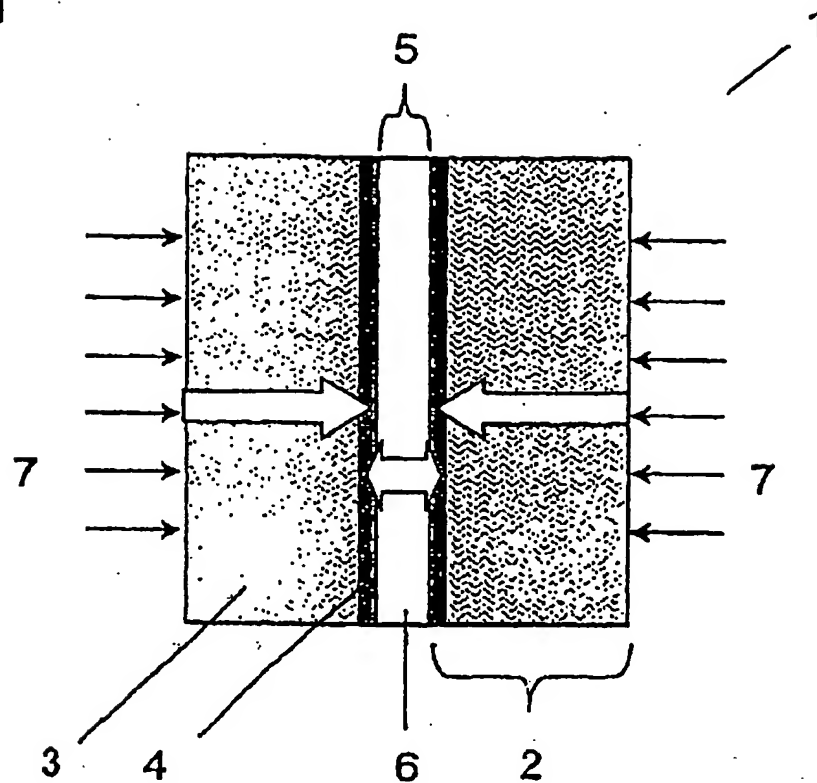
4. Brief Description of Drawing

Figure 1 shows a diagrammatic view of the construction of a fuel cell in accordance with the prior art.

List of Reference Numerals

- 1 Fuel cell
- 2 Electrodes
- 3 Substrate
- 4 Electrocatalytic layers
- 5 Gap
- 6 Membrane
- 7 Reaction gases
- 8 Gas transport
- 9 Ion transport

Fig. 1



1. Abstract

The invention relates to a fuel cell (1) having two electrodes (2) and an ion exchanger membrane (6), where the electrodes (2) are each provided with an electrocatalytic layer (4) and at least one gas channel for a reaction gas (7). The fuel cell has at least one additive which prevents the formation of peroxides and/or destroys peroxides. The invention furthermore relates to the use of at least one additive in or on electrodes (2) of a fuel cell (1) having an ion exchanger membrane (6), where the electrodes (2) are each provided with an electrocatalytic layer (4) and at least one gas channel for a reaction gas (7). The at least one additive serves for the prevention of the formation and/or for the destruction of peroxides on or in the electrodes (2).

2. Representative Drawing

Nothing

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.